

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146554

(P2002-146554A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 3 C 22/40

22/44

識別記号

F I

C 2 3 C 22/40

22/44

テームコード* (参考)

4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-344987 (P2000-344987)

(22) 出願日 平成12年11月13日 (2000.11.13)

(71) 出願人 595112731

貴和化学薬品株式会社

大阪府豊中市庄内栄町 5 丁目 5 番 24 号

(71) 出願人 391049976

株式会社アルテス

大阪府大阪市福島区吉野 1 丁目 20 番 30 号

(72) 発明者 田中 宏

大阪府豊中市庄内栄町 5 丁目 5 番 24 号

(72) 発明者 田中 健治

大阪府豊中市庄内栄町 5 丁目 5 番 24 号

(74) 代理人 100062498

弁理士 竹内 卓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛メッキ鋼材の防食方法及び防食剤

(57) 【要約】

【目的】 有害なVI価クロムを使用することなく、亜鉛メッキ鋼材の従来に勝る防食方法及び防食剤を提供すること。

【構成】 亜鉛メッキ鋼材の表面に、バナジン酸塩及び水溶性アクリル樹脂を含有する水溶液を接触させて鋼材表面を防食する方法、防食された亜鉛メッキ鋼材、および上記の水溶液よりなる防食剤。

【効果】 本発明によれば、亜鉛メッキ鋼材の防食のために、従来行われている塗油、水溶性アクリル樹脂コート、タンニン酸処理、バナジン酸塩法に勝る防食効果が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛メッキ鋼材の表面に、バナジン酸塩及び水溶性アクリル樹脂を含有する水溶液を接触させることを特徴とする亜鉛メッキ鋼材表面防食方法。

【請求項2】 バナジン酸塩、水溶性アクリル樹脂を含有する水溶液のpHが水溶性アクリル樹脂が可溶化出来る最低pH値マイナス0.2からその最低pH値プラス1.5の範囲である請求項1記載の方法。

【請求項3】 水溶液がバナジン酸塩を0.05～1.0g/L(Vとして)、水溶性アクリル樹脂1～50g/L(固形物濃度)を含有する水溶液である請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 バナジウム酸塩が水溶性である請求項1、2又は3記載の方法。

【請求項5】 バナジウム酸塩及び水溶性アクリル樹脂含有溶液に反応促進剤としてIV価ジルコニウム化合物又は4価スズ化合物を加える請求項1、2、3又は4記載の方法。

【請求項6】 水溶液がバナジン酸塩0.01～0.1g/L(Vとして)、フィチン酸0.01～0.1g/L(Pとして)、弗化ジルコン酸アンモニウム0.01～0.2mg/L、水溶性アクリル樹脂10～50g/L(固形物)を含有する請求項1、2、3、4又は5記載の方法。

【請求項7】 バナジン酸塩、水溶性アクリル樹脂を含有する水溶液と亜鉛メッキ鋼材との接触を、水溶液に亜鉛メッキ鋼材を浸漬するか、水溶液を鋼材に噴霧若しくは塗布することにより行う請求項1記載の方法。

【請求項8】 バナジン酸塩及び水溶性アクリル樹脂を含有する水溶液よりなる亜鉛メッキ鋼材の表面防食剤。

【請求項9】 バナジン酸塩及び水溶性アクリル樹脂含有水溶液で亜鉛メッキ表面が防食処理された亜鉛メッキ鋼材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は亜鉛メッキ鋼材のメッキ表面の腐食を抑制し、特に白錆発生に効果的な処理方法、処理剤及びその処理を施した亜鉛メッキ鋼材に関する。

【0002】

【従来の技術】鋼材の防食のために亜鉛メッキした製品は広く用いられ、母材である鉄鋼の防食に効果を発揮している。しかし亜鉛メッキ層は大気中の湿気、硫酸化合物、窒素酸化合物等の腐食性ガス、雨水等に曝されて腐食されやすく、特に白錆が発生する。それで、亜鉛メッキの腐食抑制処理としては、クロメート処理(6価クロムを含む溶液と接触)が広く行われているが、6価クロムは人体に有害で、環境に悪影響を及ぼす為、その代替えとして、水溶性アクリル樹脂コートによる腐食抑制処理が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】水溶性アクリル樹脂コートは、その付着量を多くすると、耐食性は向上するが、亜鉛メッキの金属光沢を著しく低下させ、又付着量を低下させて、金属光沢を有するようにすると、耐食性が著しく低下する。又、熔融亜鉛メッキの場合、メッキした鋼材が物温100℃以上でアクリル樹脂槽に浸漬される場合があり、この場合アクリル樹脂の一部が分解されて、その膜が黄色味を帯びる弊害を生じる。又、メッキ時に使用されるフラックス(塩化亜鉛、塩化アンモニウム混合物)が、樹脂溶液に混入して、樹脂を凝固させると共に耐食性を著しく低下させる欠点を有している。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は従来の技術の欠点を克服するもので、表面を清浄にした亜鉛メッキ鋼材の表面に、バナジン酸塩、水溶性アクリル樹脂の水溶液を接触させることを特徴とする亜鉛メッキ鋼材の表面防食方法、その方法によりメッキ表面が防食された亜鉛メッキ鋼材及び、バナジン酸塩、水溶性アクリル樹脂を含有する水溶液よりなる亜鉛メッキ鋼材の表面処理剤である。

【0005】バナジン酸塩は一般式 $xM_2O \cdot yV_2O_5 \cdot nH_2O$ 〔Mは1価陽イオン(以下同様)〕で表され、オルトバナジン酸塩($3M_2O \cdot V_2O_5$)、ピロバナジン酸塩($2M_2O \cdot V_2O_5$)、メタバナジン酸塩($M_2O \cdot V_2O_5$ 又は MVO_3)を包含する。バナジン酸塩は弱アルカリ性ないし弱酸性水溶液中で順次縮合して各種のポリ酸を形成するので、バナジン酸塩はポリバナジン酸塩を含んでいる。又、バナジン酸塩の代わりに、I～V価のバナジウム化合物、例えば、三塩化バナジウム $VC1_3$ 、四塩化バナジウム $VC1_4$ 、五塩化バナジウム $VC1_5$ を用い、それらを水中で加水分解させてバナジン酸イオンの供給源としても良い。

【0006】水溶性アクリル樹脂は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等を含む共重合物のカルボキシル基をアンモニア、アミン等でアルカリ性にして水溶化したもので、本発明においては、市販の水溶性アクリル樹脂や亜鉛メッキの防食用の水溶性アクリル樹脂型防食剤を用いることができる。

【0007】表面処理剤水溶液中のバナジン酸塩の濃度はバナジウムとして0.01～0.5g/Lとするのがよい。

【0008】バナジン酸塩は、0.01g/L(Vとして)未満の場合、十分には耐食性を発揮しない。又、0.5g/Lを越える量を加えてもその効果は上がらない。

【0009】フィチン酸は、0.01g/L(Pとして)未満の場合、十分には耐食性を発揮しない。又、0.1g/Lを越える量を加えてもその効果は上がらない。

【0010】水溶性アクリル樹脂は、1 g/L (固形物) 未満の場合、十分には耐食性を発揮しない。又、50 g/L を越える量を加えてもその効果は上がらない。

【0011】市販の水溶性アクリル樹脂の水溶液は、弱アルカリ性を示し、その水溶性樹脂が溶解できる最低のpHがあり、そのpHは、水溶性アクリル樹脂の濃度に依存する。本発明で使用するバナジン酸塩、水溶性アクリル樹脂等を含む水溶液のpHは、水溶性アクリル樹脂が溶解できる最低pH値マイナス0.2～プラス1.5の範囲に調整する。pH調整用には、pHが高い場合は磷酸、フィチン酸等の酸性物質を、pHが低い場合はアンモニア水、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン、水溶性のアミン化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ物質を用いることができる。

【0012】本発明の方法によれば亜鉛メッキの表面に防食性の皮膜と薄いアクリル樹脂膜が形成される。その両者が共同して高い防食性を発揮する。

【0013】本発明による亜鉛メッキの表面に形成される防食性皮膜の化成反応促進のため、硝酸ジルコニウム〔 $Zr(NO_3)_4$ 〕、硝酸ジルコニア〔 $ZrO(NO_3)_2$ 〕、ヘキサフルオロジルコニウム塩〔 M_2ZrF_6 〕等のIV価ジルコニウム化合物、硝酸第二スズ〔 $Sn(NO_3)_4$ 〕等の4価スズ化合物をバナジウム酸塩、水溶性アクリル樹脂溶液に含有させることによって亜鉛メッキ表面の防食性を更に増強させることができる。

【0014】

【発明の効果】バナジン酸塩及び水溶性アクリル樹脂を含有する本発明の防食剤液で亜鉛メッキ鋼材の表面を処理することにより、その表面に耐食性が従来よりも優れた膜が形成される(表1)。溶融亜鉛メッキ鋼材の白錆防止剤としての水溶性アクリル樹脂溶液単独で用いるよりもバナジン酸塩等を添加した液で処理する方が耐食性に優れている(表1比較例3～5及び実施例1～4)。又、溶融亜鉛メッキを製造する場合、フラックスとして用いられる塩化亜鉛-塩化アンモニウム液を防食処理浴に混入すると、水溶性アクリル樹脂単独の場合、著しく耐食性が低下するが、バナジン酸塩-水溶性アクリル樹脂系の場合、その低下は非常に少ない(表1比較例6及び実施例5)。

【0015】

【実施例】以下に実施例の形で本発明をさらに説明する。

【0016】実施例1～5

溶融亜鉛メッキ鋼板を下表に示した液組成の溶液に20秒浸漬し、室内1日放置して自然乾燥したものにつき湿润試験(50±2℃で関係湿度97%以上に保った容器に格納し、経過時間と白錆発生状況について観察)を実施した。結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

No.		処 理 液 組 成							液温 ℃	湿潤試験評価		
		V	樹脂	P	F	Zr	Cl	Zn		pH	24時間	48時間
実 施 例	1	0.15	20	0.05	0.1	0.08	—	—	8.3	70	◎ ◎	○ ○
	2	0.15	50	0.05	0.1	0.08	—	—	8.5	70	◎ ◎	◎ ◎
	3	0.01	10	0.01	0.1	0.08	—	—	8.0	70	◎ ○	○ ○
	4	0.5	50	0.1	0.1	0.08	—	—	8.8	70	◎ ◎	◎ ◎
	5	0.15	20	0.08	0.1	0.08	1.5	0.5	8.3	70	◎ ○	○ ○
比 較 例	1	0.20	0	0.06	0.1	0.08	—	—	6.0	70	◎ ○	○ ○
	2	0.20	0	0.06	0.1	0.08	—	—	8.3	70	× ×	
	3	0	20	0	0	0	—	—	8.6	常温	× ×	
	4	0	50	0	0	0	—	—	8.6	常温	○ △	× ×
	5	0	62.5	0	0	0	—	—	8.7	常温	○ ○	× ×
	6	0	62.5	0	0	0	1.0	0.5	8.4	常温	× ×	
	7	0.01	50	0.02	0	0	—	—	8.4	70	△ △	× ×
	8	0.15	5	0.05	0.1	0.08	—	—	8.3	70	× ×	
	9	タンニン酸塩皮膜処理（市販品）							3.8	60	△ ×	× ×
	10	無処理									× ×	× ×

【0018】表中の各記号の意味は次のとおりである。
V：メタバナジン酸アンモニウムを使用(バナジウムの濃度〔単位g/L〕)

樹脂：市販の水溶性アクリル樹脂型の白錆防止剤を使用(固形物濃度〔g/L〕)

P：フィチン酸を使用(燐の濃度〔単位g/L〕)

F : ヘキサフロロジルコン酸アンモニウムを使用（弗素
の濃度〔単位mg/L〕）

Zr : ヘキサフロロジルコン酸アンモニウムを使用（ジ
ルコニウムの濃度〔単位mg/L〕）

Cl、Zn : 塩化亜鉛1.04g/L及び塩化アンモニ

ウム0.7g/Lを添加した（液は白濁した）。
〔湿潤試験評価〕

◎ : 白錆発生なし ○ : 白錆発生部5%未満 △ :
白錆発生部5～15%

× : 白錆発生部15%以上

フロントページの続き

(72)発明者 増田 哲哉
滋賀県甲賀郡甲西町大池2番地

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA08
BB08 CA13 CA18 CA28 CA30
CA37 CA39 DA03 DA06 DA15